

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

74
(48)

(11)Publication number : 2000-053710

(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.Cl.

C08F 2/18
C09J 7/02
C09J201/00
// C08F 20/10
C09J133/04

(21)Application number : 10-217604

(71)Applicant : MINNESOTA MINING & MFG CO <3M>

(22)Date of filing : 31.07.1998

(72)Inventor : IMAMURA KENGO
TAKAMATSU YORINOBU
ABE HIDETOSHI
SAITO HIROYUKI

(54) POLYMER PARTICLE FOR ADHESIVE COMPOSITION, PRODUCTION OF POLYMER PARTICLES, ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain polymer particles that are suitable as a component for an adhesive composition for adhesive film have excellent deaeration and removability by suspension-polymerizing drops of a specific monomer so that its glass transition temperature and its volume-average particle diameter may be specified to specific values.

SOLUTION: The monomer drops that are dispersed in water through the microporous membrane emulsification technique are subjected to the suspension polymerization to give polymer particles that have a glass transition point of -80-20°C, preferably of -70-100°C, more preferably -60-5°C; a volume-average diameter of 1-200 µm, preferably 5-100 µm, more preferably 10-50 µm, preferably in the solid particle form. The polymer particles are prepared, for example, by preparing (A) an aqueous component comprising water and an emulsifier dissolved in the water and (B) an oil component containing monomers and a polymerization initiator dissolved in the monomer, allowing the oil component to pass through the fineporous membrane with an average void diameter of 0.1-15 µm and the resultant monomer drops formed by dispersing the particles of the component B in the component A are subjected to suspension polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

74

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-53710

(P2000-53710A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 F 2/18		C 0 8 F 2/18	4 J 0 0 4
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 4 J 0 1 1
201/00		201/00	4 J 0 4 0
// C 0 8 F 20/10		C 0 8 F 20/10	4 J 1 0 0
C 0 9 J 133/04		C 0 9 J 133/04	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-217604
(22) 出願日 平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71) 出願人 590000422
ミネソタ マイニング アンド マニユ
ファクチャリング カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,
セント ポール, スリーエム センター
(72) 発明者 今村 健吾
神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
スリーエム株式会社内
(72) 発明者 高松 頼信
神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
スリーエム株式会社内
(74) 代理人 100062144
弁理士 青山 葆 (外1名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物用ポリマー粒子、ポリマー粒子の製造方法、接着剤組成物及び接着フィルム

(57) 【要約】

【課題】 気泡抜け性および再剥離性に優れる接着フィルム用接着剤組成物の成分として特に適するポリマー粒子を提供すること。

【解決手段】 微孔質膜乳化法により水中に分散させたモノマー滴を懸濁重合して形成されたポリマー粒子において、-80~20℃の範囲のガラス転移温度と、1~200μmの範囲の体積平均直径とを有し、接着剤組成物の成分として用いることを特徴とする、ポリマー粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微孔質膜乳化法により水中に分散させたモノマー滴を懸濁重合して形成されたポリマー粒子において、 $-80\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲のガラス転移温度と、 $1\sim 200\mu\text{m}$ の範囲の体積平均直径とを有し、接着剤組成物の成分として用いることを特徴とする、ポリマー粒子。

【請求項2】 $-80\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲のガラス転移温度と、 $1\sim 200\mu\text{m}$ の範囲の体積平均直径とを有するポリマー粒子の製造方法において、

(a) (i) 水と水中に溶解させた乳化剤とを含んでなる水性成分、および (ii) モノマーと、モノマー中に溶解させた重合開始剤とを含んでなる油性成分を用意する工程；

(b) 平均孔径が $0.1\sim 15\mu\text{m}$ の微孔質膜に油性成分を透過させて水性成分中に油性成分の粒子を分散させ、モノマー滴を形成する工程；及び

(c) 形成されたモノマー滴を懸濁重合する工程；を包含する製造方法。

【請求項3】 接着剤ポリマーを含んでなるマトリックスと、そのマトリックス中に分散された請求項1記載のポリマー粒子とを含んでなる接着剤組成物。

【請求項4】 可撓性フィルムでなる基材層と、該基材層の少なくとも一方の主要面に設けられた請求項3記載の接着剤組成物でなる接着層とを有する接着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は接着剤組成物の成分として用いるポリマー粒子に関し、特に、接着フィルム用接着剤組成物の成分として用いるポリマー粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】可撓性フィルムでなる基材層と、上記基材層の少なくとも一方の主要面に設けられた接着層とを有する粘着フィルムは、例えば装飾用材料として幅広く用いられている。粘着フィルムに一般に要求される特性としては、まず貼る位置を調節し易いこと、及び貼り付けた部位の外観が良好であること等がある。

【0003】粘着フィルムに要求されるこれらの特性は、主として粘着フィルムに用いる接着剤の特性に依存する。通常、粘着フィルムを貼り付ける際には、予め何回か軽く試し貼りをして位置決めを行う。その際に、接着剤が再剥離性に優れたものであれば、粘着フィルムの位置を簡便に精度良く決めることができる。

【0004】また、特に大サイズの粘着フィルムを貼り付ける際には被着体と粘着フィルムとの間に空気を閉じ込めることがある。このように空気が閉じ込められた部位は粘着フィルムが固定された後気泡状となり、貼り付け部位の美感を損なう要因となる。かかる場合も、接着剤が気泡抜け性に優れたものであれば、粘着フィルムを

貼り付ける際に空気を閉じ込めることが少なくなり、粘着フィルム貼り付け部位の美感が向上する。

【0005】比較的低いTgのポリマー粒子を粘着剤やバインダー等とブレンドして接着剤組成物を形成し、支持体上に塗布し、再剥離性や気泡抜け性が改良された接着フィルムを形成することは従来から知られている。例えば、実開昭61-168146号公報、実開平5-56938号公報、特開平4-306281公報、及び国際公開WO92/13924号には、懸濁重合法により合成した、比較的粒子径分布の広い粘着性粒子またはゴム状（非粘着性かつ弾性の）粒子を用いた粘着フィルムが開示されている。この様な低Tgポリマー粒子は、たとえば、アクリル系ポリマーからなる。

【0006】しかしながら、これら従来の再剥離性や気泡抜け性が改良された接着フィルムでは、使用されるポリマー粒子の粒子径分布が広いので、比較的薄い支持体（たとえば、厚さ $1\sim 300\mu\text{m}$ の範囲）を用いた接着フィルムでは、貼り付け後にフィルム表面が凹凸になり、近視外観を損なってしまうおそれがあった。それゆえ、この様な接着フィルムは、近視外観が重要である用途、たとえば、薄型支持体を有するマーキングフィルム等に用いることは困難であった。

【0007】他方、これまで油性成分の粒子径がそろった分散体を形成する方法としては、微孔質膜乳化法を用いた方法が知られている（例えば、特公平8-2416号公報、特開平5-220382号公報、及び米国特許第5,326,484号）。この様な粒子径がそろった分散体は、それをそのまま懸濁重合させることにより、粒子径のそろったポリマー粒子を形成することができる。

【0008】たとえば、ジビニルベンゼン／テトラメチロールプロパンテトラアクリレート共重合体（特開平5-184895）、ポリスチレン、エチレングリコールジメタクリレート／2-エチルヘキシルメタクリレート／スチレン／n-ブチルアクリレート共重合体（ $=40/20/20/20$ ；重量比）等の高Tgポリマーの粒子を得ることができることが知られている（例えば、特開平4-359901号公報）。

【0009】しかしながら、微孔質膜乳化法により形成したポリマー粒子は比較的Tgが高く（通常、約 25°C 以上）、貼り付け操作時に十分に弾性変形しないので、粘着フィルム用接着剤の成分として含有させても再剥離性や気泡抜け性の改善が不十分であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、気泡抜け性および再剥離性に優れた接着フィルム用接着剤組成物の成分として特に適するポリマー粒子を提供することにある。

【0011】また、本発明の目的を別の観点から述べべ

ば、ポリマー粒子を含有する接着剤組成物、および、その様な接着剤組成物から形成された接着層を有する接着フィルム（マーキングフィルム等）に、良好な気泡抜け性または／および再剥離性を付与し、さらに、貼り付け後の接着フィルムの近視外観を改善することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、微孔質膜乳化法により水中に分散させたモノマー滴を懸濁重合して形成されたポリマー粒子において、 $-80\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲のガラス転移温度と、 $1\sim 200\mu\text{m}$ の範囲の体積平均直径とを有し、接着剤組成物の成分として用いることを特徴とする、ポリマー粒子を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0013】

【発明の実施の形態】ポリマー粒子

本発明のポリマー粒子は、通常 $-80\sim 20^{\circ}\text{C}$ 、好適には $-70\sim 10^{\circ}\text{C}$ 、特に好適には $-60\sim 5^{\circ}\text{C}$ の範囲のガラス転移温度（ T_g ）を有する。これにより、良好な気泡抜け性や再剥離性を接着剤組成物に付与し、かつ、ポリマー粒子を接着層に含む接着フィルムの近視外観を改善することができる。すなわち、前述の従来技術のポリマー粒子の様に T_g が高すぎても上記効果が発揮されず、反対に低すぎる T_g も、かえって接着剤組成物の気泡抜け性や再剥離性を低下させる。

【0014】ポリマー粒子は、通常 $1\sim 200\mu\text{m}$ の範囲の体積平均直径を有する。近視外観の改善のためには、ポリマー粒子の直径は可及的に小さい方がよい。しかしながら、気泡抜け性や再剥離性を良好にするには、反対にポリマー粒子の直径は大きな方がよい。ポリマー粒子の平均体積直径が上記範囲にあれば、それらの両立が可能である。この様な観点から、ポリマー粒子の平均体積直径は、好適には $5\sim 100\mu\text{m}$ 、特に好適には $10\sim 50\mu\text{m}$ の範囲である。

【0015】ポリマー粒子の体積平均直径の変動係数（（体積平均直径の測定値の標準偏差／体積平均直径） $\times 100$ ）は、支持体の硬さ（可撓性の程度）や厚さにもよるが、通常30%以下、好適には20%以下、特に好適には15%以下である。平均体積直径の変動係数が30%を超えると、接着フィルムの近視外観を改善できないおそれがある。

【0016】本明細書において、「ガラス転移温度」又は「 T_g 」とは、粘弾性スペクトロメーターを用いて測定した、貯蔵弾性率と損失弾性率との比（ $\tan \delta$ ）である損失正接曲線の極大点を示す温度をいう。また、「体積平均直径」（および、後述する「体積粒度の変動係数」）は、レーザー回折・散乱粒度測定装置を用いて測定した値をいう。

【0017】なお、ポリマー粒子は、中空でも、中実（solid）でもよいが、得られる接着フィルムの高い接着強度と気泡抜け性のバランスを保つためには、中

実粒子が好適である。また、中実粒子の体積平均直径の変動係数が30%以下であれば、接着フィルムの近視外観を改善しつつ接着強度と気泡抜け性のバランスを保つことが特に容易になるため、特に好適である。

【0018】ポリマー粒子の製造方法

本発明のポリマー粒子の好適な製造方法は、（a）

（i）水と水中に溶解させた乳化剤とを含んでなる水性成分、および（ii）モノマーと、モノマー中に溶解させた重合開始剤とを含んでなる油性成分を用意する工程；（b）平均孔径が $0.1\sim 15\mu\text{m}$ の微孔質膜に油性成分を透過させて水性成分中に油性成分の粒子を分散させ、モノマー滴を形成する工程；及び（c）形成されたモノマー滴を懸濁重合する工程；を包含する。

【0019】「油性成分」とは上述の通り、モノマーとそのモノマー中に溶解した油溶性重合開始剤とを含んでなる成分をいう。モノマーには、油溶性モノマーと水溶性モノマーとが含まれる。

【0020】油溶性モノマーは油溶性重合開始剤を溶解可能なものである。油溶性モノマーは単独で、又は溶解された油溶性重合開始剤を含んだ状態で以下に述べる分散相の成分となり得る。油溶性モノマーの水分散体に、油溶性モノマーにも可溶な水溶性モノマーを加えると、この水溶性モノマーは水性連続相とモノマー滴分散相との間に各々の溶解度に応じた割合で分配されるが、重合の進行と共に分散相中の水溶性モノマーが消費されるに伴って水性連続相中の水溶性モノマーが分散相に供給され、最終的に油溶性モノマーと水溶性モノマーとの共重合体ポリマー粒子が得られる。

【0021】「分散相」とは分散されたモノマー滴から実質的になり、微孔質膜乳化法により形成される相をいう。「分散体」とは水性成分を含んでなる連続相と、その連続相中に分散された分散相を有してなるものをいう。「モノマー滴」とは油性成分の粒子、特に粒径が微小なものをいう。

【0022】水中に溶解させる乳化剤は、通常の懸濁重合に使用されるものと同じものを用いればよい。好適には、（1）ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、（2）ポリビニルアルコール、ポリN-ビニルピロリドン等の高分子分散安定剤、

（3）ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエーテル等の非イオン性界面活性剤、および（4）ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤からなる群から選ばれた1種または2種以上からなる。

【0023】ポリマー粒子の出発原料であるモノマーは、懸濁重合可能なものであれば特に限定されないが、通常アクリル系モノマーを含む。アクリル系モノマーは、通常、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキ

シルアクリレート、ラウリルメタクリレート等、(メタ)アクリレート系の油性モノマーと、必要に応じて、(メタ)アクリル酸、アクリルアミド等、酸性または塩基性官能基を有する水溶性モノマーとを用いることができる。

【0024】モノマーが2種以上のアクリル系モノマーを含む場合、それらの配合比率は、ポリマー粒子のTgが上記所定の範囲になる様に決定される。たとえば、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレート等の、ホモポリマーのTgが $-80\sim 0^{\circ}\text{C}$ の(メタ)アクリレートモノマーが、アクリル系モノマー全重量に対して占める割合は、通常70重量%以上、好適には80重量%以上、特に好適には90重量%以上である。これにより、ポリマー粒子のTgを上記所定の範囲に制御するのが容易である。また、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート等の架橋剤をモノマーに含有させ、ポリマー粒子を架橋させることもできる。

【0025】油性重合開始剤は、通常の懸濁重合に使用されるものと同じものを用いるが、好適にはベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、およびアゾビス-2,4-ジメチルパレロニトリルからなる群から選ばれた1種または2種以上からなる。

【0026】水性成分中に含まれる水の量は、好適には、前記モノマー100重量部に対して40~600重量部の範囲である。また、乳化剤の量は、好適には、モノマー100重量部に対して0.1~50重量部の範囲である。さらに、好適には、油性重合開始剤の量は、モノマー100重量部に対して0.01~1重量部の範囲である。上記各成分の量がこの範囲であれば、所定の範囲に制御された粒径(体積平均直径)を有する粒子を容易に得ることができる。

【0027】「微孔質膜乳化法」は、モノマーを含有する油性成分を所定の平均孔径を有する複数の貫通孔が形成された微孔質膜を通して水性成分中に連続的に透過させ、水性成分からなる連続相中にモノマー滴からなる分散相を形成し、それらを含む分散体を形成する操作である。

【0028】図1は、モノマーを含有する油性成分が微孔質膜を通して水性成分中に押出されて分散され、分散相が形成される状態を模式的に示す断面図である。水性成分101が内部に満たされた微孔質膜のチューブ102を準備し、微孔質膜のチューブ102の側壁から油性成分103を内部に圧入する。すると、微孔質膜のチューブ102内部の水性成分101からなる連続相中にモノマー滴104からなる分散相が形成される。

【0029】分散相におけるモノマー滴の体積平均直径は、通常 $1\sim 200\mu\text{m}$ の範囲に制御する。また、モノマー滴の体積平均直径の変動係数(体積平均直径の測

定値の標準偏差/体積平均直径) $\times 100$)は、通常30%以下、好適には20%以下になる様に制御する。モノマー滴の体積平均直径の変動係数が30%以上であると、製造したポリマー粒子が上記の効果(近視外観の改善等)を発揮できないおそれがある。

【0030】微孔質膜の材質は、通常ガラス、セラミック、およびプラスチック群から選ばれた1種または2種以上からなる。

【0031】図2は、先に述べた微孔質膜乳化法により水性連続相中に分散した粒子径そろったモノマー滴を形成するプロセスを連続的に行って、後で重合するのに所望の濃度の分散体を製造する装置の一例を模式的に示す図である。

【0032】本発明のポリマー粒子の製造においては、まず、モノマーと、モノマー中に溶解させた重合開始剤とを含んでなる油性成分をタンク201に入れ、微孔質膜モジュール202に導入する。そして、微孔質膜モジュール202に備えた微孔質膜を通して、この油性成分を水性成分中に圧力により押し出す。

【0033】微孔質膜としては、例えば、MPG(Micro Porous Glass)膜を使用でき、孔の平均径は、通常 $0.1\sim 15\mu\text{m}$ の範囲である。圧力は、例えば、空気圧を用いることができ、通常 $0.01\sim 2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ である。

【0034】その結果、粒子径分布がそろったモノマー滴を含む分散体が微孔質膜モジュール202の内部に形成される。この分散体は、循環ポンプ203の圧力によりライン204を通して分散体循環槽205に入る。製造開始当初では分散体の濃度は低いが、循環を繰り返すにつれて次第に濃度は高くなり、やがては所望の濃度に到達する。また、このような循環の繰返しにより、分散相の体積平均直径の変動係数を、所定値(通常30%以下)に容易に制御できる。

【0035】続いて、この分散体を重合用の反応器に移し、攪拌を続けながら所定の温度で加熱して懸濁重合させることにより、体積粒度が所定の範囲に制御された、粘着性粒子またはゴム状(非粘着性)粒子を形成する。この時、通常、反応器内を窒素で置換する。懸濁重合時の反応温度は、通常 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は通常1~24時間である。

【0036】アクリル酸等のような水溶性の第2モノマーを油性の第1モノマーと組み合わせて用いる場合は、重合用の反応器に移した油性の第1モノマーと重合開始剤とを含む分散相を有する分散体にさらに水溶性の第2モノマーを加え、分散相を破壊しない様にゆっくりと攪拌し、その分散相内に第2モノマーの一部を溶解させ、第1モノマーと第2モノマーの一部と重合開始剤とを含有するモノマー滴を含む分散体を得る。

【0037】次いで、攪拌を続けながらこの分散体を所定の温度で加熱して懸濁重合させる。このような操作に

より、油溶性の第1モノマーと水溶性の第2モノマーから重合されたポリマー粒子を容易に形成することができる。

【0038】接着剤組成物

上述の方法で形成したポリマー粒子を、接着剤ポリマーとブレンドすることにより、接着剤ポリマーを含んでなるマトリックスと、そのマトリックス中に分散されたポリマー粒子とを含んでなる、本発明の接着剤組成物を形成することができる。ここで、「接着剤ポリマー」とは、接着性を有し、組成物中で体積平均直径が測定できない程度に小さいか、または1 μm 未満の体積平均直径を有する材料である。

【0039】この様な接着剤ポリマーは、たとえば、溶液重合、乳化重合または塊状重合により形成できる。接着剤ポリマーは、粘着性ポリマーや、ホットメルト接着剤として利用可能な熱可塑性ポリマー等である。また、常温で粘着性を有する硬化性ポリマーも接着剤ポリマーとして使用できる。

【0040】本発明の接着剤組成物に含まれる、接着剤ポリマーを含んでなるマトリックス(M)と、そのマトリックス中に分散された上記ポリマー粒子(P)との重量比率(M:P)は、通常3:97~97:3、好適には5:95~95:5、特に好適には10:90~90:10の範囲である。ポリマー粒子が少なすぎると、接着フィルム用接着剤の成分とした場合に、気泡抜け性と再剥離性が低下するおそれがあり、反対にポリマー粒子が多すぎると、接着フィルムの外観が悪くなるおそれがある。

【0041】接着剤組成物は、接着剤ポリマー及びポリマー粒子以外の成分を含んでも良い。たとえば、粘着付与剤、可塑剤、充填剤、着色剤、導電性粒子等の添加剤である。また、接着剤ポリマーを溶解または分散させる溶剤を含有させて液体状組成物としてもよい。この場合、ポリマー粒子は、その溶剤とマトリックス成分とを含んでなるビヒクル中に均一に分散される。接着剤ポリマーの分散は、通常の攪拌または分散装置を用いて行うことができる。

【0042】接着フィルム

上記接着剤組成物は、接着フィルムの接着層の形成に用いることができる。すなわち、可撓性フィルムの少なくとも一方の主要面に、接着剤組成物からなる層を積層して接着層を形成し、本発明の接着フィルムを形成できる。

【0043】接着層の積層は、接着剤組成物を含んでなる塗布液を、上記主要面上に塗布した後、固化(乾燥、冷却、硬化等)して接着層を形成することができる。例えば、上述の液体状接着剤組成物を、パーコート、ロールコート、ナイフコート、ダイコート等を用いて塗布することが好ましい。接着層の厚さは、通常5~100 μm の範囲であり、また、それを乾燥塗布重量で表せば、

通常5~100 g/m^2 の範囲である。

【0044】また、仮支持体の軽剥離面上に接着剤組成物の層を形成した後、この層を上記可撓性フィルムの主要面に転写してもよい。

【0045】本発明の接着フィルムの可撓性フィルムは、通常ポリマー；たとえば、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリオレフィン、アクリル系ポリマー、シリコン系ポリマー、フッ素系ポリマー(たとえば、ポリフッ化ビニリデンと、アクリル系ポリマーのブレンドや共重合体)；から形成する。

【0046】可撓性フィルムの厚さは、通常1~300 μm 、好適には5~200 μm 、特に好適には10~100 μm の範囲である。フィルムが厚すぎると接着作業等の時に取り扱いが困難になり、気泡抜き作業(接着作業時に、被着体と接着層との間に巻き込まれた気泡を除く作業)が困難になるおそれがある。また、反対にフィルムが薄すぎると、近視外観の改善が困難になるおそれがある。

【0047】本発明の接着フィルムは、装飾フィルム(マーキングフィルムも含む)として好適に用いることができる。装飾フィルムとは、(a)可撓性フィルムを含んでなり、その表面から装飾外観が観察可能な装飾層と、(b)その装飾層の背面に設けられた接着層とを備える、接着フィルムである。

【0048】装飾層は、(1)可撓性フィルム自体が着色されたもの、(2)フィルムの表面に着色層または印刷層が形成されたもの、(3)フィルムの表面にエンボス加工により、文字、図案、記号等のイメージが形成されたもの、(4)フィルムの表面に反射ビーズを含んでなる塗膜が形成されたもの、(5)フィルムの表面に金属蒸着膜が形成されたもの等が使用できる。

【0049】本発明の接着フィルムをマーキングフィルムとして用いる場合、車両用マーキングフィルムが特に適している。車両用マーキングフィルムは、自動車、オートバイ等の車両のボディーに装飾性を付与するもので、観察者がそれを近くで見る頻度が極めて高い。すなわち、近視外観の改善が特に重要視される用途の1つである。

【0050】また、本発明の接着フィルムをテープ状にして、気泡抜け性および再剥離性が良好な接着テープを形成することもできる。

【0051】上記接着フィルムは、たとえば、建築物(内装または外装)、看板、標識、自動販売機等の装飾に用いられる装飾フィルムや、車両用等のマーキングフィルムとして用いることができる。本発明の好適な1形態は、厚さ1~300 μm の範囲の可撓性フィルムを含む装飾層を有するマーキングフィルムである。すなわち、上記薄型の可撓性フィルムを含んでなり、その表面から装飾外観が観察可能な装飾層と、その装飾層の背面に設けられた接着層とを備えてなる、マーキングフィル

ムである。

【0052】本発明の接着剤組成物は、粒子径のそろったポリマー粒子を含有するので、この様な薄い可撓性フィルムを用いた場合でも、貼り付け後の近視外観を損なうことを効果的に防止でき、かつ、良好な再剥離性および／または気泡抜け性を付与することができる。

【0053】接着構造体

本発明の接着フィルム（またはマーキングフィルム）は、被着体の表面（被着面）に接着して使用された時、前述の様に、可撓性フィルムの表面における近視外観を改善できる。したがって、本発明の別の形態は、（i）被着体と、（ii）被着体の被着面に接着された本発明の接着フィルムとを含んでなり、近視外観が改善された接着構造体を提供する。この場合、可撓性フィルムの表面（被着面とは反対側の面）の中心線平均粗さ（Ra）を、0.001～0.5μmの範囲にすることができる。

【0054】可撓性フィルムの表面のRaが0.5μmを超えると、近視外観が改善できないおそれがある。また、反対に可撓性フィルムの表面のRaが0.001μm未満である場合、接着層の接着面の凹凸が小さすぎ、接着フィルムの気泡抜け性や再剥離性が低下し、気泡や貼りしわによる表面外観が損なわれるおそれがある。この様な観点から、可撓性フィルムの表面の中心線平均粗さ（Ra）は、好適には0.01～0.4μmの範囲である。

【0055】

【実施例】実施例1

中空粘着性粒子（1）

本例のポリマー粒子を、図2に示される装置を用いて調製した。まず、0.5gのクラレ（株）社製ポリビニルアルコール「（品番）PVA-217」と、0.15gのラウリル硫酸ナトリウムと、0.05gの亜硝酸ナトリウムとを、450gの脱イオン水に溶かして水性成分を形成し、分散体循環槽に入れた。一方、47.0gのイソオクチルアクリレートと、0.013gの1,4-ブタンジオールジアクリレートと、重合開始剤としての0.5gのベンゾイルパーオキシド（25%の水分を含有する）を混合、溶解させて油性成分を形成し、タンクに入れた。

【0056】次に、水性成分をペリスタポンプ（循環ポンプ）を用いて分散体循環槽から微孔質膜モジュールへと導入し、MPG膜チューブ（伊勢化学（株）社製、平均細孔径7.0μm）の内側を通してもとの分散体循環槽へ循環させる様にした。その一方で、油性成分には圧力をかけてMPG膜チューブの外側からMPG膜を通してその内側を循環する水性成分の中へ押し出し、水性成分からなる連続相中に分散されたモノマー滴を含む分散体を形成した。

【0057】続いて、分散体を反応器に移し、3.0g

のアクリル酸を加えて、攪拌装置の回転速度を160rpmにしてゆっくりと攪拌し、アクリル酸の一部をモノマー滴に溶解させた。ついで、反応器内を窒素で置換し、65℃で3時間懸濁重合を行った。これにより、本例の、中空粘着性ポリマー粒子が得られた。

【0058】ポリマー粒子の体積平均径および体積粒度の変動係数（C.V.値：（標準偏差／体積平均径）×100）をコールター（株）社製レーザー回折・散乱粒径測定装置LS-230を用いて測定した。それぞれ、35.9μmおよび13%であった。また、ポリマー粒子のTgは、-40℃であった。

【0059】なお、Tgは、レオメトリックス（株）社製の粘弾性スペクトロメーター「（品番）RDAII」を用い、次の様にして測定した。測定試料として、ポリマー粒子の分散液を乾燥させ、直径7.8mm、高さ5mmのシリンダー状の試料を成形し、それを平行プレート治具に取り付け、1rad/secの周波数のせん断ひずみを与えながら、-100～200℃の温度変化を与え、弾性率の温度依存性を測定した。

【0060】実施例2

中空粘着性粒子

まず、乳化剤として、2.08gの花王（株）社製「（品名）エマルAD-25R（ラウリル硫酸アンモニウム24重量%含有）」を用い、油性成分として、47.5gの2-エチルヘキシルアクリレートに0.375gのベンゾイルパーオキシド（98%）を溶かしたものを、さらに、MPG膜チューブの平均細孔径を5.25μm（入手先は伊勢化学（株）社）に換えた以外は、実施例1と同様にして膜乳化操作を行い、モノマー滴を含む分散体を形成した。

【0061】さらに、アクリル酸の量を2.5gに変え、反応時間を17時間に変えた以外は実施例1と同様にして分散体の形成およびその重合を行い、本例の中空粘着性ポリマー粒子を調製した。ポリマー粒子の体積平均径および体積粒度の変動係数は、それぞれ、26.4μmおよび13%であった。また、ポリマー粒子のTgは-49℃であった。

【0062】実施例3

中空ゴム状（非粘着性）粒子（1）

油性成分モノマーとして49.5gのラウリルメタクリレートと0.5gの1,6-ヘキサンジオールジアクリレートとを、重合開始剤として0.375gの2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）を用いた以外は実施例1と同様にして、モノマー滴を含有する分散体を形成した。

【0063】また、分散体を45℃に加熱して重合を開始させた後、65℃で反応させた以外は、実施例1と同様にして本例の中空ゴム状ポリマー粒子を調製した。ポリマー粒子の体積平均径および体積粒度の変動係数は、それぞれ、35.8μmおよび12.8%であった。ま

た、ポリマー粒子のT_gは-16℃であった。

【0064】実施例4

中実ゴム状（非粘着性）粒子（2）

油性成分モノマーとして、49.5gの2-エチルヘキシルアクリレートと、0.5gの1,6-ヘキサジオールジアクリレートとを用いた以外は、実施例1と同様にして本例の中実ゴム状ポリマー粒子を調製した。ポリマー粒子の体積平均径および体積粒度の変動係数は、それぞれ、41.2μmおよび10.1%であった。また、ポリマー粒子のT_gは-51℃であった。

【0065】比較例1

従来の方法による中実粘着性粒子

本例では、モノマーとして1645gのイソオクチルアクリレート、105gのアクリル酸および0.4375gの1,4-ブタンジオールジアクリレートとの混合物を、水性成分として70gの花王（株）社製ネオペレックスF-25（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25%）を溶かした脱イオン水3250gを用い、さらに重合開始剤として5.25gの2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）を用いた。

【0066】上記水性成分中にモノマーを入れ、窒素置換した反応器（バッフル付きリアクター、攪拌翼の長さ=123mm）中で、260rpmの速度で攪拌しながら加熱し、45℃で重合を開始させた後、65℃の温度を3時間保ち、重合を完了させ、本例のポリマー粒子を得た。ポリマー粒子の体積平均径および体積粒度の変動係数は、それぞれ、36.7μmおよび33.3%であった。すなわち、膜乳化操作を含まない製造方法では、粒子径のそろったポリマー粒子を得るのは困難であった。なお、ポリマー粒子のT_gは-40℃であった。

【0067】実施例5

接着フィルムおよびその試験

まず、実施例1の中実粘着性粒子（P）と、接着剤ポリマーを含んでなるマトリックス（M）としての綜研化学（株）社製エマルジョン接着剤「（品番）E-1000」とを、固型分重量比（M：P）=80：20となる様にブレンドし、本例の接着剤組成物を得た。次に、この組成物を、ナイフコーターを用いて厚さ70μmのポリ塩化ビニルフィルムの方の主要面にコーティング（乾燥塗布重さ16g/m²）して接着層を形成し、本例の接着（粘着）フィルムを得た。なお、このポリ塩化ビニルフィルムの他方の主要面には、装飾層が印刷されていた。

【0068】この粘着フィルムを1辺が100mmの正形状に裁断し、この裁断片を平滑なアクリル板上に置き、4辺を2kgのローラーで圧着し、中央部に空気を集めて、粘着層とアクリル板との間に気泡を形成し、粘着フィルムのこの気泡部分の上で2kgローラーを1往復させたところ、気泡が完全に抜け、気泡抜け性は「良好」と判定された。

【0069】また、上記の粘着フィルムを150mm×25mmの長形状に裁断し、この裁断片をメラミン焼き付け塗装板上に自動貼り付け機を用い、2kgのローラーで1往復させて圧着した。約25℃、5分間養生後、引張試験機で90°剥離強度を、300mm/分の剥離速度で測定したところ、0.70kgf/25mmであり、再剥離も容易であった。

【0070】さらに、貼り付け後のフィルム表面の近視外観（約30cm離れたところから見た目視外観）は、表面が平滑に見え、「良好」と判定された。なお、フィルム表面の凹凸の度合いを、表面粗さ計（Kosaka Laboratory Ltd.（株）社製「（品名）サーフコーダAY-41」）で測定したところ、平均表面粗さ（Ra）は、0.355μmであった。

【0071】比較例2

比較例1のポリマー粒子を用いた以外は、実施例5と同様にして、本例の接着剤組成物および接着（粘着）フィルムを得た。この粘着フィルムの気泡抜け性および再剥離性は、実施例5と同様に良好であった。しかしながら、フィルム表面の近視外観は、表面にポリマー粒子の粒子径のばらつきに起因する凹凸が視認されたので、「不良」と判定された。なお、フィルム表面の平均粗さは、0.548μmであった。

【0072】実施例6

ポリマー粒子を実施例3のものに換え、マトリックス成分を溶液重合で形成した粘着性ポリマー（イソオクチルアクリレート/アクリル酸=90/10、固型分40%、酢酸エチル溶液）に換え、ポリ塩化ビニルフィルムの厚さを50μmに変えた以外は、実施例5と同様にして本例の接着剤組成物および接着（粘着）フィルムを得た。なお、接着層の乾燥塗布重さは30g/m²であった。

【0073】実施例5と同様にして試験した結果、この粘着フィルムの気泡抜け性は良好であった。また、上記と同様にしてメラミン焼き付け塗装板上に自動貼り付け機を用いて圧着し、約25℃、48時間養生した後の、180°剥離強度（剥離速度=300mm/分）は1.18kgf/25mmであった。さらに、近視外観も「良好」と判定され、平均表面粗さは、0.336μmであった。

【0074】

【発明の効果】気泡抜け性および再剥離性に優れる接着フィルム用接着剤組成物の成分として特に適するポリマー粒子が提供された。

【図面の簡単な説明】

【図1】モノマーを含有する油性成分が微孔質膜を通して水性成分中に押出されて分散され、分散相が形成される状態を模式的に示す断面図である。

【図2】図1の微孔質膜を連続膜乳化モジュールに装着してモノマー滴を連続的に製造する装置の一例を模式

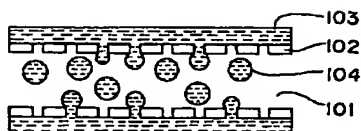
的に示す図である。

【符号の説明】

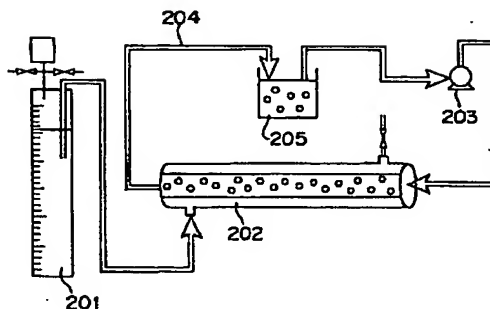
101…水性成分、
102…微孔質膜のチューブ、
103…油性成分、
104…モノマー滴、

201…タンク、
202…微孔質膜モジュール、
203…循環ポンプ、
204…ライン、
205…分散体循環槽。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 阿部 秀俊
山形県東根市大字若木5500番地 山形スリ
ーエム株式会社内
(72)発明者 斎藤 浩行
静岡県駿東郡小山町棚頭323番地 住友ス
リーエム株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA10 AB01 CC02 FA01 GA03
4J011 AA05 AA08 BA08 BB01 BB02
BB09 BB11 JB08 JB09 JB26
4J040 DF011 DF041 DF042 DN002
EL052 JA03 JA09 JB01
JB09 KA03 KA05 KA09 KA38
KA43 LA06 MB05 NA05
4J100 AJ02Q AL04P AL05P AL62Q
AM15Q CA04 DA25 EA09
FA02 FA03 FA17 FA21 FA30
JA03